

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010153712 **Image available**

WPI Acc No: 1995-054964/ 199508

XRAM Acc No: C95-024957

XRPX Acc No: N95-043154

Toner for electrophotography - including toner particles and two kinds of additives of specified average particle size

Patent Assignee: MITA IND CO LTD (MTAI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6332235	A	19941202	JP 93122306	A	19930525	199508 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93122306 A 19930525

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6332235	A		6 G03G-009/08	

Abstract (Basic): JP 6332235 A

Toner includes the toner particles including 1-8 vol.% of the particles of less than 5 microns, and at least two kinds of additives one of which has 0.1-0.5 micron average particle size and the other of which has less than 20 nm average particle size.

USE/ADVANTAGE - Used as a toner for electrophotography. Improved resolving power, image density and transferring efficiency.

Title Terms: TONER; ELECTROPHOTOGRAPHIC; TONER; PARTICLE; TWO; KIND; ADDITIVE; SPECIFIED; AVERAGE; PARTICLE; SIZE

Derwent Class: G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-332235

(43) 公開日 平成6年(1994)12月2日

(51) Int.Cl.⁵

G 0 3 G 9/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

3 7 4

3 7 2

3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-122306

(22) 出願日 平成5年(1993)5月25日

(71) 出願人 000006150

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72) 発明者 清水 義威

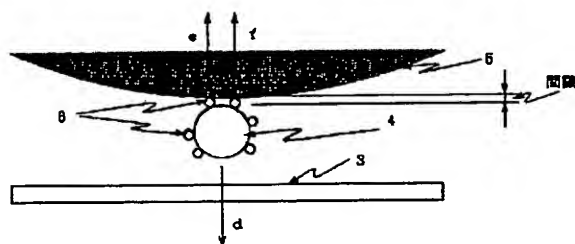
大阪市中央区玉造1丁目2番28号 三田工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、高い解像度、画像濃度を維持しながら同時に転写効率を向上させ、かつトナーの流動性を安定させ、長寿命であるトナーを提供することである。

【構成】 本発明によれば、トナー粒子と少なくとも二種類の外添剤とからなる電子写真用トナーであって、トナー粒子の粒度分布において、 $5\mu\text{m}$ 以下が1乃至8vol%存在し、第一の外添剤の平均粒子径が、一次粒子の個数基準で0.1乃至 $0.5\mu\text{m}$ であり、第二の外添剤の平均粒子径が、一次粒子の個数基準で 20nm 以下であって疎水性であることを特徴とする電子写真用トナーが提供される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー粒子と少なくとも二種類の外添剤とからなる電子写真用トナーであって、

①トナー粒子の粒度分布において、 $5\mu\text{m}$ 以下が1乃至8vol%存在し、

②第一の外添剤の平均粒子径が、一次粒子の個数基準で0.1乃至 $0.5\mu\text{m}$ であり、

③第二の外添剤の平均粒子径が、一次粒子の個数基準で 20nm 以下であって疎水性であること
を特徴とする電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真用トナー（以下単に「トナー」という）に関し、より詳細には、微小粒子が多いトナーにおいても、未転写トナーを減少させ、高転写効率で且つ高画質及び長寿命でありしかも流動性に優れた電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】最近、高画質の画像を求める要請が強くなり、トナーの小粒径化が進みつつある。画像の解像力や細線の再現性には、トナーが小粒径の方が良いことは多言を要しないところであるが、トナーが小粒径になると、これに伴って、新たな問題が発生する。すなわち、トナーの記録媒体への転写効率が著しく低下することにより、べた画像にムラが生じたり、画像濃度が低下するといった問題、あるいはトナーの流動性が低下することにより、トナーホッパーから現像器へのトナー補給が不十分となるといった問題が発生する。

【0003】トナーが感光体から記録媒体に移動する転写メカニズムは、図2に示すように、紙3の下方からコロナ放電することによって生じる静電気力aが、トナー粒子4を感光体5に付着させる力、すなわち鏡像力bとファンデルワールス力cの合力に打ち勝ったとき、トナー粒子4が感光体5から転写紙3へ移動すると考えられる。

【0004】したがって、これまでは転写効率を上げるために、トナーの粒度分布をよりシャープにし、かつ、トナー1個当りの電荷量を高くし、静電気力aを大きくする工夫を種々行ってきた。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】しかし、トナーの帯電量は、図3に示すように一般的にはトナー粒子の表面積に比例するので、トナーの粒子径が小さくなればなるほど、トナー1個当りの帯電量は小さくなる。一方、トナー粒子の感光体への付着力は、図3に示すように粒径が小さくなるほど強くなる。したがって、トナー1個当りの帯電量を高くすることによって転写効率の向上を図る方法には自ずと限界がある。

【0006】本発明の主たる目的は、高い解像度、画像濃度を維持しながら同時に転写効率を向上させ、かつト

ナーの流動性を安定させ、長寿命であるトナーを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、トナー粒子と少なくとも二種類の外添剤とからなる電子写真用トナーであって、トナー粒子の粒度分布において、 $5\mu\text{m}$ 以下が1乃至8vol%存在し、第一の外添剤の平均粒子径が、一次粒子の個数基準で0.1乃至 $0.5\mu\text{m}$ であり、第二の外添剤の平均粒子径が、一次粒子の個数基準で 20nm 以下であって疎水性であることを特徴とする電子写真用トナーが提供される。

【0008】

【作用】本発明者等は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、解像度を向上させるためには所定量の小粒径トナーがあれば足りること、また、小粒径トナーの転写効率を向上させるためには比較的大きい外添剤を用いれば良いこと、さらに小粒径トナーを含むトナーの流動性を上げるには疎水性であって小さい外添剤を添加すれば良いことを突き止めた本発明を完成したものである。以下にその詳細を説明する。

①大粒径トナーだけでは画像の解像度が悪いのは周知のことであるが、小粒径トナーだけでもいわゆる黒ベタ部が十分黒くならず、画像を透かしてみると透けて見える。本発明者等は、解像度および画像濃度の両特性を同時に満足するにはトナー粒子の粒度分布において、体積基準の平均粒子径で $5\mu\text{m}$ 以下の粒子を1~8vol%含んでいることが良いことを見いだした。

②転写のメカニズムについては既に説明した通りである。本発明では、トナー粒子の帯電量を上げるのではなく、トナー粒子の感光体への付着力を弱めることにより、トナーの転写効率を著しく向上させたのである。トナー粒子の感光体への付着力を弱めるために、比較的大きい外添剤をトナーに付着させる。図4に示すように、トナー粒子表面に比較的大きい外添剤6を添加すると、感光体5とトナー粒子4との間に間隙ができ、またトナー粒子4と感光体5との接触面積が減少し、鏡像力e、ファンデルワールス力fが共に減少するからである。これにより、これまでの転写電圧と同一電圧すなわち静電気力dであっても、トナー粒子4は容易に紙3に移動し、転写効率が向上するのである。

【0009】なお、第一の外添剤の一次粒子の平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ より小さいと、感光体との付着力を低減させることが難しく、また、 $0.5\mu\text{m}$ より大きいとトナー粒子表面に当該外添剤を均一に付着させることが困難となり、外添剤が単独で脱離してしまい、クリーニング不良が発生する。したがって、本発明のトナーでは、第一の外添剤の一次粒子の平均粒子径が0.1乃至 $0.5\mu\text{m}$ であることが重要である。

③また、小粒径トナーの流動性を維持させるために、第二の外添剤として比較的小さい外添剤であって、疎水性

3

ものを用いることも重要である。

【0010】小粒径の外添剤は大きな比表面積をもつので、少量の添加量で帯電を上昇させることなく、効果的に流動性を保持することができるからである。また、当該外添剤は疎水性でないと、高温環境下などではトナー表面の当該外添剤に水分が吸着しトナー粒子同士が凝集するため、トナー流動性が著しく悪くなる。発明者等の検討によれば、当該外添剤の一次粒子の平均粒子径が20nmより大きいと、添加量を多くしないと流動性を保持することが難しく、逆に添加量を多くし過ぎると帯電が高くなり画像濃度が低くなってしまふ。したがって、当該外添剤の一次粒子の平均粒子径は20nm以下であることが重要である。

【0011】

【発明の好適態様】

(トナー材料) トナー粒子として少なくともバインダー樹脂と、バインダー樹脂中に分散された着色剤とトナー表面において大小2種類の外添剤からなり、必要に応じて電荷制御剤、離型剤、その他のトナー配合成分とから成る。

【0012】このトナー成分である結着樹脂は、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、或いはスチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン等が使用される。着色剤としては、従来より使用されている公知のものが使用できる。例えば三菱化成製「カーボンブラック#25」のように、一次粒子の平均粒径が40乃至60nmの粒子が好適である。その他以下にあげる着色剤が好適に使用できる。

【0013】黒色

ファースブラック、チャンネルブラック、ガスブラック、オイルブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ランプブラック、アニリンブラック

白色

亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛

赤色

ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リゾールレッド、ピラズロンレッド、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドD、プリリアントカーミン6B、エオシレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、プリリアントカーミン3B

橙色

赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレンプリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダンスレンプリリアントオレンジGK

黄色

黄鉛、亜鉛華、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネ

4

ーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザーイエローG、ハンザーイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ

緑色

クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーン

青色

紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、無金属フタロシアニンブルー

紫色

マンガン紫、ファーストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ

体質顔料としては、例えばバライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト等があげられる。

【0014】導電性顔料としては、例えば導電性カーボンブラック、アルミニウム粉等の各種金属粉があげられる。

磁性顔料としては、例えば四三酸化鉄(マグネタイト鉄黒)、三二酸化鉄(γ - Fe_2O_3)、酸化鉄亜鉛(ZnFe_2O_4)、酸化鉄イットリウム($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、酸化鉄カドミウム(CdFe_2O_4)、酸化鉄ガトリウム($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{14}$)、酸化鉄銅(CuFe_2O_4)、酸化鉄鉛($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄ニッケル(NiFe_2O_4)、酸化鉄ネオジム(NdFe_2O_7)、酸化鉄バリウム($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)、酸化鉄マグネシウム(MgFe_2O_4)、酸化鉄マンガン(MnFe_2O_4)、酸化鉄ランタン(LaFeO_3)等の各種フェライト;鉄粉、コバルト粉、ニッケル粉等があげられる。

【0015】光導電性顔料としては、例えば酸化亜鉛、セレン、硫化カドミウム、セレン、硫化カドミウム、セレン化カドミウム等があげられる。離型剤としては、脂肪族系炭化水素、脂肪族金属塩類、高級脂肪族類、脂肪酸エステル類もしくはその部分ケン化物、シリコーンオイル、各種ワックス等があげられる。中でも、重量平均分子量が1000~10000程度の脂肪族系炭化水素が好ましい。具体的には、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレン、パラフィンワックス、炭素原子数4以上のオレフィン単位からなる低分子量のオレフィン重合体等の1種または2種以上の組み合わせが適当である。

【0016】離型剤は、結着樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.5~8重量部の割合で使用される。電荷制御剤としては、それ自体公知の任意の電荷制御剤で平均粒径が4 μm 以下のもの、例えばボントロンS-44(オリエント化学社製)、ニグロシンベース(CI 50415)、オイルブラック(C

5

I 26150)、スピロブラック等の油性染料、含金属アゾ染料、ナフテン酸金属塩、アルキルサリチル酸の金属塩、脂肪酸や石鹸、樹脂酸石鹸等が使用される。

(トナー製造) トナーの製造は、混練、粉碎、ふるい分けによる乾式法や、分散液の形で噴霧造粒する湿式法によって行うことができ、生成したトナーを風力分級等の分級操作によって好ましい粒度範囲に揃える。トナーの粒度分布は、5 μm 以下の粒子が体積基準で2乃至8vol%とする。

【0017】得られたトナーには、所望の方法で第一及び第二の外添剤をまぶし処理することによって最終トナーとする。第一の外添剤としては、その材質が特に限定されるものではなく、種々の金属粉などの無機粉末や樹脂粉末が使用可能である。無機粉末としては、例えばマグネタイトなどの磁性粉、鉄粉、アルミニウム粉、シリカ粉、アルミナ粉、酸化チタン粉などがあげられる。また、樹脂粉末としては、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂などの粉末があげられる。

【0018】第二の外添剤としては、疎水化処理されたシリカ微粉末、疎水化処理されたアルミナ微粉末を用いることができる。シリカ微粉末としては、例えばシリカ微粉末の表面を(ポリ)アルキル基、(ポリ)アルキルシリル基、(ポリ)アルキルシラン、シリコンオイル等で処理されたものがあげられる。特に(ポリ)アルキルシランで表面を疎水化処理されたシリカ微粉末があげられ、一次粒径においては、13nm以下が特に好ましい。

【0019】この疎水化処理されたシリカ微粉末の添加量は、トナー総量に対して0.01~5重量%、好まし*

(トナー配合成分)

スチレン-アクリル系樹脂
カーボンブラック
クロム錯塩染料(電荷制御剤)
低分子量ポリプロピレン(離型剤)

上記トナー配合成分をV型混合機で60分混合し、前混合物を調整した。この前混合物を二軸押し出し機を用いて熔融混練し、冷却後ジェットミルを用いて粉碎し、アルピネ分級機で風力分級を行って、体積基準の平均粒子径8.0 μm 、5 μm 以下の割合が4vol%のトナーを得た。

【0024】そして、第一の外添剤としてマグネタイト(チタン工業製の商品名「BL-220」平均粒径0.3 μm)と第二の外添剤として疎水性シリカ微粒子(日本アエロジル社製の商品名「R-974」平均粒子径1.3 μm)を100:10の割合でミキサーを用いて1分間あらかじめ混合し、トナーとその外添剤の混合物を、100:1.5の割合でヘンシェルミキサーを用いて2分間混合した。さらに、その後、トナーと二種の外添剤

6

*くは0.05~1重量%である。添加量が上記範囲より多い場合は、疎水化処理されたアルミナ微粉末を使用して低温低湿環境下における帯電量の上昇を防止する効果が低減されやすい。一方、添加量が上記範囲より少ない場合は、シリカ微粉末を外添して流動性を向上させる効果が期待できない。

【0020】疎水化処理されたアルミナ微粉末としては、トナー粒子との摩擦帯電量が従来のトナー添加剤と比較して小さな値(ブローオフ法による摩擦帯電量が0~30 $\mu\text{C/g}$)を保ち、かつ高い疎水化度(メタノール適定法による疎水化度が50%以上)を備えたものが好ましい。疎水化処理は、例えば式: $\text{C}_3\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{Et})(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ (式中、Etはエチル基を示す)とジメチルシリコンとで処理されたものがあげられる。粒径は0.005~0.050 μm であるのが適当である。

【0021】また、疎水化アルミナ微粒子の添加量は、トナー総量に対して0.01~5重量%、好ましくは0.05~1重量%である。添加量が上記範囲より少ない場合、シリカ微粉末による低温低湿環境下での帯電量上昇を防止しにくくなる。一方、添加量が上記範囲よりも多い場合、帯電量が低下し、カブリ、トナー飛散が発生しやすくなるからである。

【0022】本発明によるトナーは、フェライトや鉄粉等の磁性キャリアと混合し、二成分系現像剤として、また、磁性顔料及び非磁性顔料が含有されている一成分系現像剤として静電潜像の現像に有利に使用される。

【0023】

【実施例】

実施例1

100重量部

10重量部

1.8重量部

3重量部

の混合物と上記第二の外添剤である疎水性シリカを100:0.4の割合でヘンシェルミキサーを用いて2分間混合し、最終的トナーとした。

(評価試験) このトナーにフェライトキャリアを混合し、トナー濃度3.5重量%の現像剤を作製した。この現像剤を用いて、電子写真複写機(三田工業社製; DC2556)により複写を行い、画像濃度、解像度、転写効率、流動性(トナー落下量)クリーニング不良について評価を行った。

【0025】画像濃度については反射濃度計(東京電色社製)にて測定した。画像濃度は、1.35以上を基準とする。解像度については、テストチャート(タテ・ヨコ)に同じ幅の5本の黒線と5本の白線で構成される解像力パターンとして、1mm当りの細線が10.0乃至

2. 0本の間で15組配置したもの、及び異なった幅の黒線で構成される細線パターンとして、1mm当りの線幅が10乃至1本の間で10本配置したものを用いて複写試験を行い、1mm当りの幾本の線のテストパターンが再現されるかをみる。基準は6.3本/mm以上である。

【0026】転写効率については、感光体に現像されたトナー重量に対して転写紙上に転写されたトナー重量の比を重量%で求めた。80%以上が基準である。流動性については、図1に示す落下量試験機1にトナー20gを投入し、ローレット加工が施された金属性ローラー1（直径20mm、長さ135mm）を5分間回転させ、そのときの落下量を調べた。ここで、現像剤の落下量が多いほど、流動性に優れていることを示している。基準値は4.5以上である。これらの結果を表1に示す。

実施例2

実施例1において、トナー粒子の粒度分布において、5 μ m以下の粒子の割合を7.8vol%とし、第一の外添剤として0.5 μ mのマグネタイト（チタン工業社製の「BL-120」）を用い、第二の外添剤として疎水性シリカ（日本アエロジル社製の「R-972」平均粒径16nm）を用いた以外は、実施例1と同様にした。

【0027】その結果を表1に示す。

実施例3

実施例1において、トナー粒子の5 μ m以下の粒子の割合を2.1vol%とし、第一の外添剤として0.15 μ mのアクリル樹脂粉末（日本ペイント社製の「NTP-1」）を用い、第二の外添剤として疎水性シリカ（キャボット社製の「TS-720」平均粒径16nm）を用いた以外は、実施例1と同様にした。

【0028】さらに、各項目を測定し、その結果を表1*

*に示す。

比較例1

実施例1において、トナー粒子の5 μ m以下の粒子の割合を0.5vol%に代えた以外は、実施例1と同様にした。さらに、各項目を測定し、その結果を表1に示す。

比較例2

実施例1において、トナー粒子の5 μ m以下の粒子の割合を8.4vol%に代えた以外は、実施例1と同様にした。

【0029】さらに、各項目を測定し、その結果を表1に示す。

比較例3

実施例1において、第一の外添剤として0.08 μ mのアクリル樹脂粉末（日本ペイント社製の「PTP-F1」）に代えた以外は、実施例1と同様にした。さらに、各項目を測定し、その結果を表1に示す。

比較例4

実施例1において、第一の外添剤として0.55 μ mのアクリル樹脂粉末（日本ペイント社製の「NTP-2」）に代えた以外は、実施例1と同様にした。

【0030】さらに、各項目を測定し、その結果を表1に示す。

比較例5

実施例1において、第二の外添剤として40nmの疎水性シリカ微粒子（日本アエロジル社製の「RX-50」）に代えた以外は、実施例1と同様にした。さらに、各項目を測定し、その結果を表1に示す。

【0031】

30 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
トナーの5 μ m以下の割合(%)	4	7.8	2.1	1.5	8.4	4	4	4
第一外添剤<A>の平均粒径(μ m)	0.3	0.5	0.15	0.3	0.3	0.08	0.55	0.3
第二外添剤の平均粒径(nm)	13	16	16	13	13	13	13	40
画像濃度	1.41	1.35	1.42	1.41	1.31	1.41	1.40	1.42
解像度(本/mm)	6.3	7.1	6.3	5.0	7.1	6.3	6.3	6.3
転写効率(%)	85	86	80	87	70	69	84	79
クリーニング不良	なし	なし	なし	なし	あり	なし	あり	なし
落下量(g/5min)	4.8	5.2	4.6	5.0	4.0	5.3	4.6	3.7

【0032】

50 【発明の効果】 以上のように、本発明の電子写真トナー

は、所定量の小粒径トナーを含むことにより高画質画像が得られ、小粒径トナーの欠点であった転写効率低下、流動性悪化を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】落下量試験機の説明図である。

【図2】比較的大きい外添剤がトナー表面に付着してないトナーを用いた場合の転写効率の低下を説明するための図である。

【図3】比較的大きい外添剤がトナー表面に付着しているトナーを用いた場合の転写効率の向上を説明するための

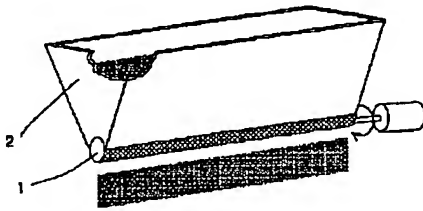
図である。

【図4】トナー粒径とトナー粒子の感光体への付着力およびトナー帯電量との関係を示した概念図である。

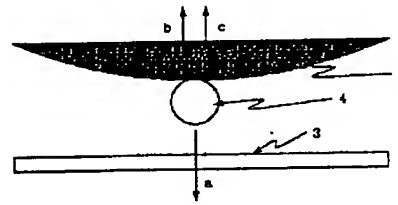
【符号の説明】

- 1 金属性ローラ
- 2 トナーホッパー
- 3 紙
- 4 トナー粒子
- 5 感光体

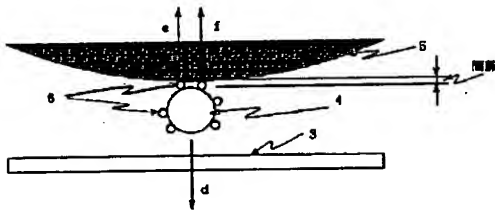
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

